

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Karakterisasi Minyak Gandapura

4.1.1. Karakterisasi Sifat Fisik Minyak Gandapura

Pada penelitian ini bahan utama yang digunakan adalah minyak gandapura perdagangan yang dibeli di Yogyakarta. Karakterisasi sifat fisik minyak gandapura dilakukan berdasarkan penentuan warna, wujud, aroma serta penentuan berat jenis dengan menggunakan alat piknometer. Data yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan standar *wintergreen oil* pada *Material Safety Data Sheet* (MSDS).

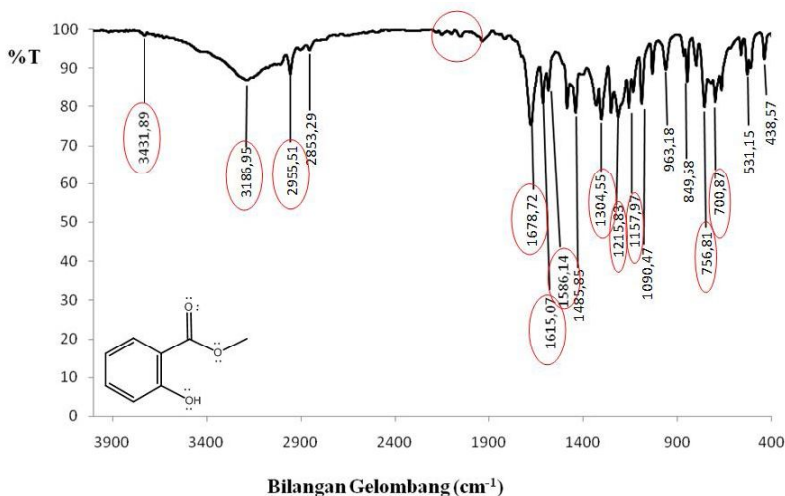
Tabel 4.1. Data sifat fisik Minyak Gandapura

Sifat Fisik yang diamati	Minyak gandapura	Standar <i>wintergreen oil</i>
Wujud	Cair (Cairan berminyak)	Cair (Cairan berminyak)
Warna	Tidak berwarna	Tidak berwarna hingga kuning
Aroma	Khas minyak gandapura	Khas minyak gandapura
Berat jenis	1.1765 g/ml	1,18 g/ml

Berdasarkan data sifat fisik tersebut, maka dapat diketahui bahwa minyak gandapura yang digunakan dalam penelitian ini memiliki sifat fisik yang mendekati standar *wintergreen oil* pada *Material Safety Data Sheet* (MSDS) [31].

4.1.2. Identifikasi Senyawa dalam Minyak Gandapura dengan FTIR

Identifikasi dengan FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi senyawa dalam minyak gandapura. Hasil identifikasi dengan FTIR berupa spektrum IR yang dapat dilihat pada **Gambar 4.1** serta analisa vibrasi pada bilangan gelombangnya disajikan pada **Tabel 4.2**



Gambar 4.1. Spektrum IR Minyak gandapura

Berdasarkan spektrum IR dapat diketahui berbagai bilangan gelombang yang menunjukkan gugus fungsi senyawa dalam minyak gandapura. Serapan pada daerah 3431,89 cm⁻¹ menunjukkan adanya *overtone* dari gugus C=O. Adanya interaksi intramolekuler dari O pada gugus ester dan H pada OH memungkinkan terjadinya ikatan hidrogen sehingga serapan vibrasi OH yang melebar pada daerah sekitar 3300 cm⁻¹ overlap dengan vibrasi CH sp². Serapan pada daerah Serapan pada daerah 3186,95 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus =C-H sp² cincin aromatis. Serapan melebar menunjukkan adanya *overlap* dengan gugus OH fenol. Serapan tersebut didukung dengan adanya serapan pada daerah 1615,07 cm⁻¹ dan 1585,14 cm⁻¹

24

yang menunjukkan adanya vibrasi ulur dari C=C cincin aromatis serta adanya serapan pada bilangan gelombang 756,81 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi tekuk dari =C-H cincin aromatis. Serapan pada bilangan gelombang 2955,51 cm^{-1} dengan intensitas medium merupakan vibrasi ulur C-H sp^3 metil pada gugus ester. Serapan pada bilangan gelombang 1679,88 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur C=O ester. Pada bilangan gelombang 1159,14 cm^{-1} merupakan serapan dari vibrasi ulur C-O ester.

Tabel 4.2. Bilangan Gelombang Minyak Gandapura

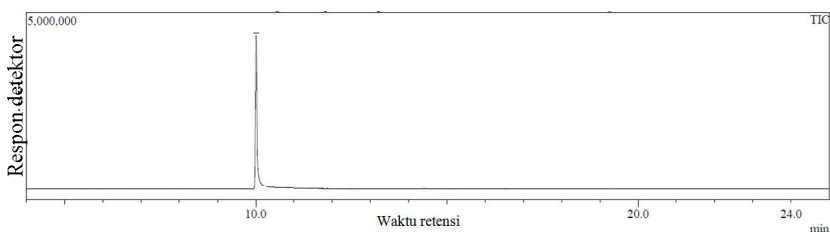
Bilangan gelombang (cm^{-1})	Keterangan
3431,89	<i>Overtone</i> C=O karboksilat
3186,95	Vibrasi ulur =C-H sp^2 cincin aromatis
2955,51	Vibrasi ulur C-H sp^3 metil
1678,72	Vibrasi ulur C=O ester
1615,07	Vibrasi ulur C=C cincin aromatis
1585,14	Vibrasi ulur C=C cincin aromatis
1304,55	Vibrasi tekuk O-H fenol
1215,83	Vibrasi ulur C-O fenol
1157,94	Vibrasi ulur C-O ester
756,81	Vibrasi tekuk =C-H cincin aromatis
700,87	Vibrasi tekuk O-H fenol

Adanya gugus fenol pada metil salisilat didukung serapan pada bilangan gelombang 1305,72 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk O-H fenol. Selanjutnya vibrasi ulur C-O fenol pada 1215,07 cm^{-1} serta vibrasi tekuk O-H fenol keluar bidang pada bilangan gelombang 702,04 cm^{-1} . Adanya *overtone* pada daerah 2000-1666 menunjukkan adanya disubstituen dengan posisi orto pada cincin benzena. Berdasarkan spektrum IR tersebut diperoleh gugus fungsi yang mirip

dengan gugus fungsi dari metil salisilat sehingga diduga senyawa pada minyak gandapura yang digunakan merupakan metil salisilat.

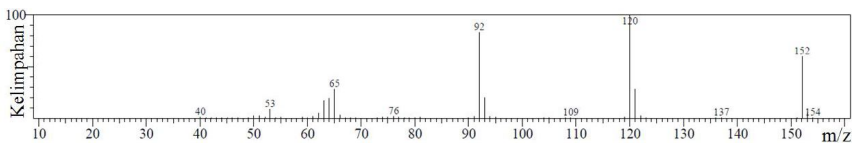
4.1.3. Identifikasi Senyawa dalam Minyak Gandapura dengan KG-SM

Identifikasi minyak gandapura dengan KG-SM dilakukan untuk mengetahui senyawa dalam minyak gandapura yang digunakan dalam penelitian. Data yang diperoleh berupa kromatogram yang menunjukkan jumlah dan persen komponen yang ada pada minyak gandapura serta spektra MS yang menunjukkan berat molekul dan massa ion molekul per muatan ion (m/z) sehingga dapat ditentukan pola fragmentasi senyawanya.



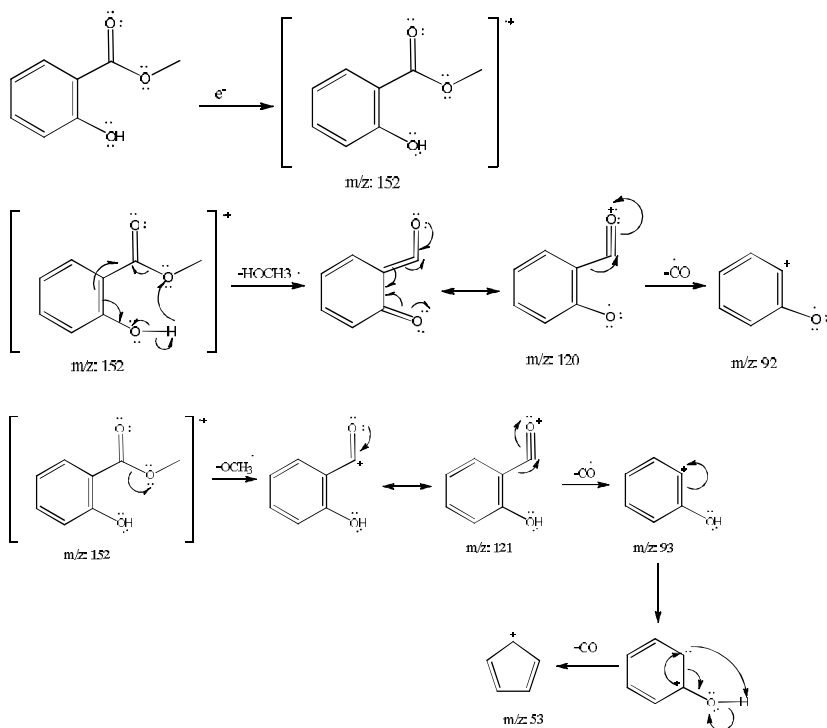
Gambar 4.2. Kromatogram senyawa dalam minyak gandapura

Berdasarkan kromatogram pada **Gambar 4.2** diperoleh satu serapan pada waktu retensi 10.011 dengan luas area 100% yang menunjukkan bahwa hanya terdapat satu senyawa dalam minyak gandapura. Selanjutnya diperoleh spektra MS yang ditunjukkan pada **Gambar 4.3**.



Gambar 4.3. Spektra massa senyawa dalam minyak gandapura pada waktu retensi 10.011menit

Berdasarkan spektrum massa senyawa yang terkandung dalam minyak gandapura, diperoleh nilai m/z yaitu 152, 121, 120, 93, 92 dan 53. Nilai m/z 152 menunjukkan berat molekul dari senyawa yang terkandung dalam minyak gandapura. Berat molekul yang diperoleh sama dengan berat molekul metil salisilat, sehingga diduga senyawa yang terkandung dalam minyak gandapura yaitu metil salisilat. Nilai m/z yang diperoleh dari spektrum massa dapat diidentifikasi pola fragmentasi seperti **Gambar 4.4**.



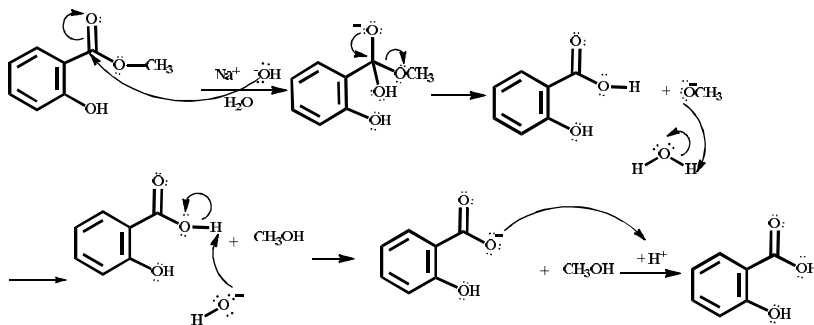
Gambar 4.4. Pola fragmentasi metil salisilat

Berdasarkan pola fragmentasi metil salisilat yang ditunjukkan **Gambar 4.4** diperoleh bahwa pada $m/z = 152$ merupakan ion molekul dari metil salisilat. Pada $m/z = 121$ senyawa kehilangan

radikal OCH_3 (M-31) dengan diikuti lepasnya radikal CO karbonil ((M-31)-28) yang menghasilkan $m/z = 93$ kemudian diikuti oleh lepasnya radikal CO ((M-31-28)-20) sehingga diperoleh $m/z = 53$. Selanjutnya senyawa kehilangan radikal CH_3OH (M-32) sehingga menghasilkan $m/z = 120$ yang diikuti hilangnya radikal CO karbonil ((M-32)-28) menghasilkan $m/z = 92$. Nilai $m/z = 92$ merupakan *best peak* dari senyawa metil salisilat karena pada m/z tersebut dihasilkan fragmen ion yang distabilkan oleh resonansi.

4.2. Reaksi Hidrolisis Metil Salisilat

Penelitian ini dilakukan modifikasi metil salisilat dalam minyak gandapura menjadi asam salisilat melalui reaksi hidrolisis. Reaksi hidrolisis metil salisilat merupakan suatu reaksi substitusi nukleofilik. Hidrolisis akan lebih cepat terjadi apabila digunakan basa sebagai nukleofil karena lebih reaktif dibandingkan air. Hal ini disebabkan OH^- merupakan nukleofil yang lebih reaktif daripada H_2O . Sehingga reaksi hidrolisis yang melibatkan serangan nukleofilik oleh OH^- akan terjadi lebih cepat daripada yang melibatkan serangan nukleofilik oleh H_2O [19].



Gambar 4.5. Reaksi Hidrolisis Metil Salisilat

Pada reaksi hidrolisis metil salisilat, NaOH bertindak sebagai nukleofil. Elektron bebas pada OH^- akan menyerang C karbonil dan memutuskan ikatan rangkap dengan O sehingga terbentuk zat antara

tetrahedral. Kemudian terjadi pelepasan gugus OCH_3 diikuti terbentuknya geometri trigonal planar kembali. OCH_3 merupakan basa yang lebih kuat daripada anion karboksilat sehingga terjadi pengambilan proton dari asam salisilat oleh anion OCH_3^- sehingga diperoleh metanol dan garam karboksilat berupa natrium salisilat. Kemudian dilakukan penambahan asam untuk memperoleh asam salisilat.

4.3. Karakterisasi Produk Hidrolisis

4.3.1. Karakterisasi Sifat Fisik Produk Hidrolisis

Karakterisasi sifat fisik produk hidrolisis dilakukan berdasarkan penentuan warna, wujud, aroma dan penentuan titik leleh menggunakan *melting point apparatus*. Data sifat fisik yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan standar asam salisilat berdasarkan *Material Safety Data Sheet* (MSDS).

Tabel 4.3. Data sifat fisik produk hidrolisis

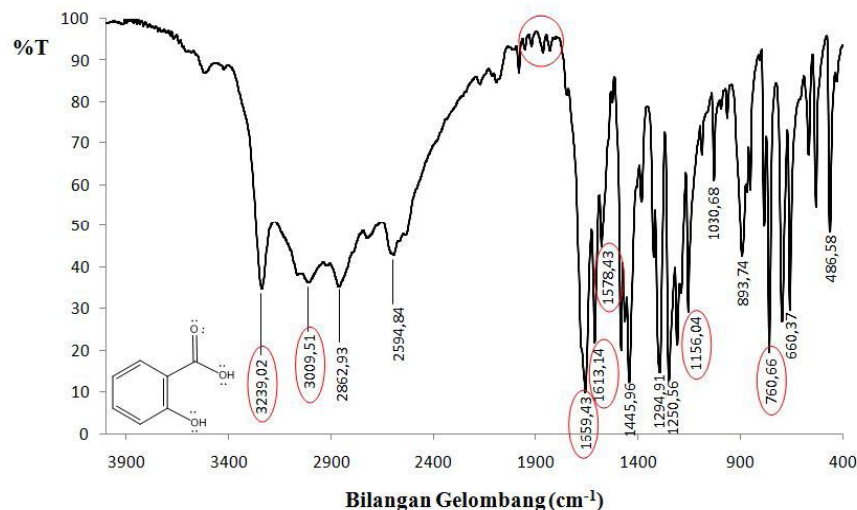
Sifat Fisik yang diamati	Produk hidrolisis	MSDS (asam salisilat)
Wujud	Kristal	Kristal
Warna	Putih	Putih
Aroma	Tidak beraroma	Tidak beraroma
Titik leleh	Awal 158 °C Akhir : 160 °C	159 °C

Hasil karakterisasi sifat fisik dari produk hidrolisis memiliki sifat fisik yang mirip dengan standar dari asam salisilat pada *Material Safety Data Sheet* (MSDS) [32]. Massa teoritis dari asam salisilat adalah 32,016 g sedangkan massa produk hidrolisis sebanyak 18,86 g sehingga diperoleh rendemen 58,94 %. Kecilnya rendemen yang diperoleh dikarenakan kurang sempurnanya proses penyaringan panas karena kristal asam salisilat terbentuk sebelum

rekristalisasi sehingga kristal asam salisilat setelah rekristalisasi menjadi lebih sedikit.

4.3.2. Identifikasi Produk Hidrolisis dengan FTIR

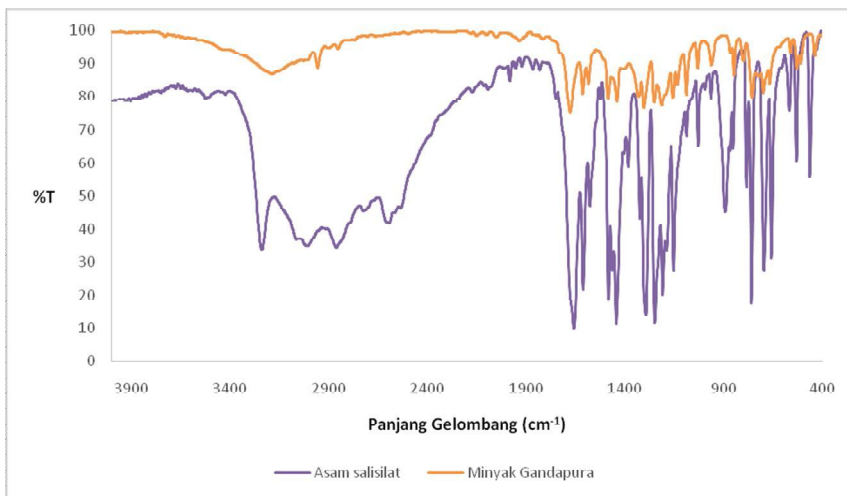
Identifikasi produk hidrolisis dengan FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi senyawa pada produk hidrolisis berdasarkan spektrum IR yang diperoleh pada **Gambar 4.6.** serta analisa gugus fungsinya pada **Tabel 4.4**



Gambar 4.6. Spektrum IR produk hidrolisis

Berdasarkan spektrum IR dapat diketahui bilangan gelombang yang menunjukkan gugus fungsi senyawa pada produk hidrolisis. Adanya serapan lebar pada daerah $3239,02\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur dari gugus RCOOH karboksilat didukung oleh serapan pada bilangan gelombang $1659,43\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur C=O karboksilat. Jika dibandingkan dengan spektrum IR dari minyak gandapura maka dapat diketahui bahwa gugus ester pada metil salisilat telah berubah menjadi gugus karboksilat dalam produk

hidrolisis. Serapan pada bilangan gelombang 3009,51 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur dari C-H aromatis yang didukung oleh serapan pada bilangan gelombang 1613,14 cm^{-1} dan 1578,43 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur C=C aromatis serta pada bilangan gelombang 760,66 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk =C-H aromatis.



Gambar 4.7. Overlay spektrum IR minyak gandapura dan produk hidrolisis

Tabel 4.4. Bilangan gelombang produk hidrolisis

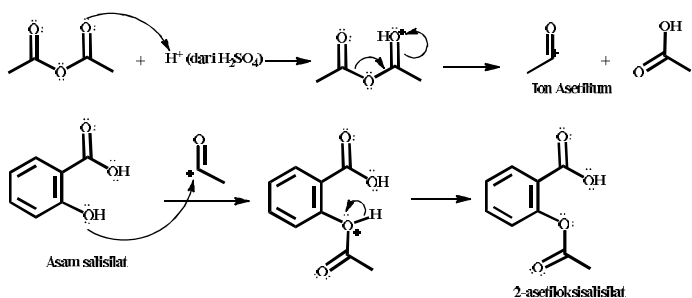
Bilangan gelombang (cm^{-1})	Keterangan
3239,02	Vibrasi ulur RCOOH karboksilat
3009,51	Vibrasi ulur C-H aromatis
1659,43	Vibrasi ulur C=O karboksilat
1613,14	Vibrasi ulur C=C aromatis
1578,43	Vibrasi ulur C=C aromatis
1156,04	Vibrasi ulur C-OH alkohol (tersier)
760,66	Vibrasi tekuk =C-H aromatis

Serapan pada bilangan gelombang $1156,04\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur dari C-OH alkohol tersier. Adanya *overtone* pada daerah bilangan gelombang $2000\text{-}1666\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya disubstituen cincin benzena pada posisi orto.

4.4. Reaksi Esterifikasi Produk Hidrolisis

Reaksi esterifikasi adalah salah satu reaksi pembentukan ester yang melibatkan anhidrida alkanoat dengan alkanol membentuk suatu ester dan asam karboksilat. Esterifikasi dapat dilakukan dengan mereaksikan anhidrida alkanoat (karboksilat) dan alkohol dengan adanya asam mineral sebagai katalis [33]. Pada penelitian ini, anhidrida asetat berfungsi sebagai spesi yang dapat mensubstitusikan atom hidrogen gugus hidroksil dengan gugus asetil. Asam sulfat berfungsi sebagai katalis yang dapat mempercepat terbentuknya produk. Pada tahap akhir dilakukan penambahan air dan etanol untuk mengikat anhidrida asetat sisa dan katalis yang ada dalam campuran reaksi, sehingga terpisah dari ester yang terbentuk. Selanjutnya dilakukan penyaringan panas untuk memisahkan asam 2-asetiloksisalisilat (ester) dengan pengotornya. Filtrat hasil penyaringan didinginkan sehingga terbentuk kristal asam 2-asetiloksisalisilat.

Reaksi esterifikasi asam salisilat dalam penelitian ini bertujuan untuk memproteksi gugus hidroksil agar tidak mengganggu reaksi asetilasi cincin benzena (gugus asetil tidak bereaksi dengan gugus hidroksil). Mekanisme reaksi esterifikasi asam salisilat dapat dilihat pada **Gambar 4.8**.



Gambar 4.8. Reaksi esterifikasi asam salisilat membentuk asam 2-asetiloksisalisilat

4.5. Karakterisasi Produk Esterifikasi

4.5.1. Karakterisasi Sifat Fisik Produk Esterifikasi

Karakterisasi sifat fisik produk esterifikasi dilakukan berdasarkan penentuan warna, wujud, aroma, dan penentuan titik leleh menggunakan *melting point apparatus*. Data sifat fisik yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan standar asam 2-asetiloksisalisilat pada *Material Safety Data Sheet* (MSDS).

Tabel 4.5. Data sifat fisik produk esterifikasi

Sifat Fisik yang diamati	Produk esterifikasi	MSDS (asam 2-asetiloksisalisilat)
Wujud	Kristal	Kristal
Warna	Putih	Putih
Aroma	Tidak beraroma	Tidak beraroma
Titik leleh	Awal : 136 °C Akhir : 138 °C	135 °C

Hasil karakterisasi sifat fisik dari produk esterifikasi memiliki sifat fisik yang mirip dengan standar dari asam 2-asetiloksisalisilat

pada *Material Safety Data Sheet* (MSDS) [34]. Massa teoritis dari asam 2-asetiloksisalisilat adalah 12,60 g sedangkan massa produk esterifikasi sebanyak 10,42 g sehingga diperoleh rendemen 82,69 %. Untuk memenuhi kebutuhan produk esterifikasi untuk reaksi asetilasi, maka dilakukan dua kali sintesis asam 2-asetiloksisalisilat. Data massa serta rendemen dari masing-masing produk pada produksi pertama dan kedua disajikan pada **Tabel 4.6**.

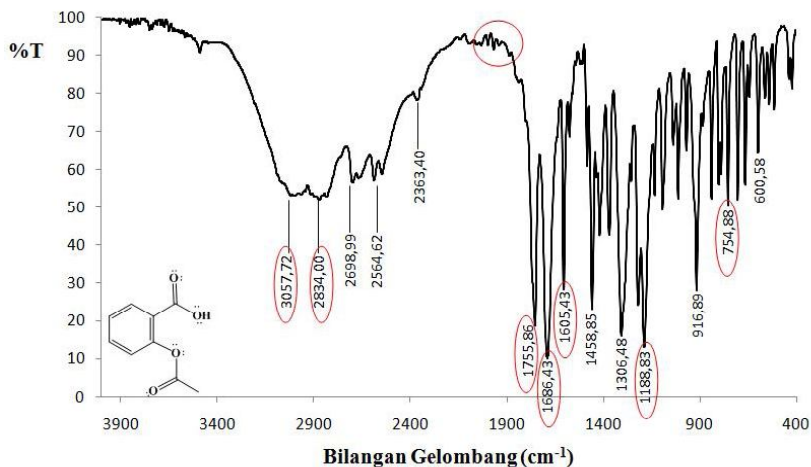
Tabel 4.6. Massa dan rendemen produk hidrolisis dan esterifikasi pada sintesis 1 dan sintesis 2

Produk	Sintesis 1		Sintesis 2	
	Massa (g)	Rendemen (%)	Massa (g)	Rendemen (%)
Hidrolisis (asam salisilat)	17,88	55,85	18,86	58,94
Esterifikasi (asam 2-asetiloksisalisilat)	9,64	76,51	10,52	82,69

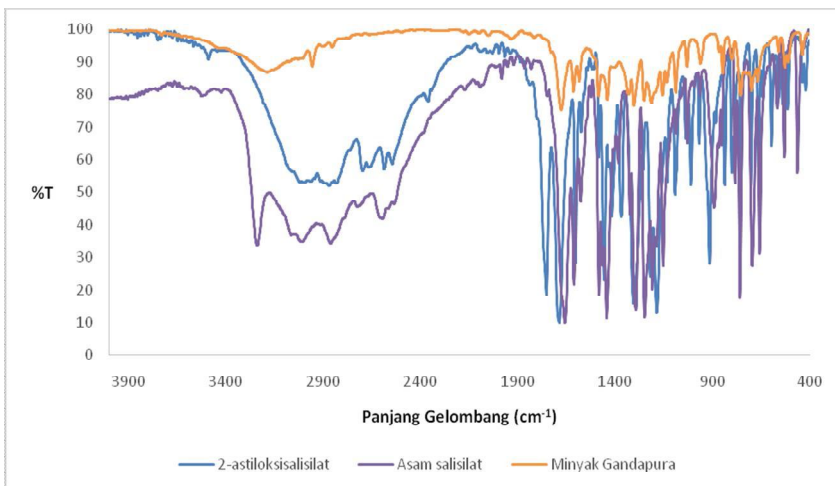
4.5.2. Identifikasi Produk Esterifikasi dengan FTIR

Identifikasi produk esterifikasi dengan FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi senyawa pada produk esterifikasi berdasarkan spektrum IR yang diperoleh pada **Gambar 4.9**. dan analisa gugus fungsinya pada **Tabel 4.7**.

Berdasarkan spektrum IR diketahui gugus fungsi pada senyawa produk esterifikasi. Serapan pada bilangan gelombang $3057,73\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur CH aromatis yang didukung oleh serapan pada bilangan gelombang $1605,43\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur dari C=C aromatis dan vibrasi tekuk C-H aromatis pada bilangan gelombang $754,88\text{ cm}^{-1}$. Serapan pada bilangan gelombang 2834 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur dari CH sp^3 pada gugus ester yang didukung oleh serapan pada bilangan gelombang $1755,86\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur C=O ester dan serapan pada bilangan gelombang $1188,83\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur C-O ester.



Gambar 4.9. Spektrum IR produk esterifikasi



Gambar 4.10. Overlay spektrum IR minyak gandapura, produk hidrolisis dan produk esterifikasi

Tabel 4.7. Bilangan gelombang produk esterifikasi

Bilangan gelombang (cm^{-1})	Keterangan
3057,73	Vibrasi ulur C-H aromatis
2834	Vibrasi ulur C-H sp^3
1755,86	Vibrasi ulur C=O ester
1686,43	Vibrasi ulur C=O karboksilat
1605,43	Vibrasi ulur C=C aromatis
1188,83	Vibrasi ulur C-O ester
754,88	Vibrasi tekuk =C-H aromatis

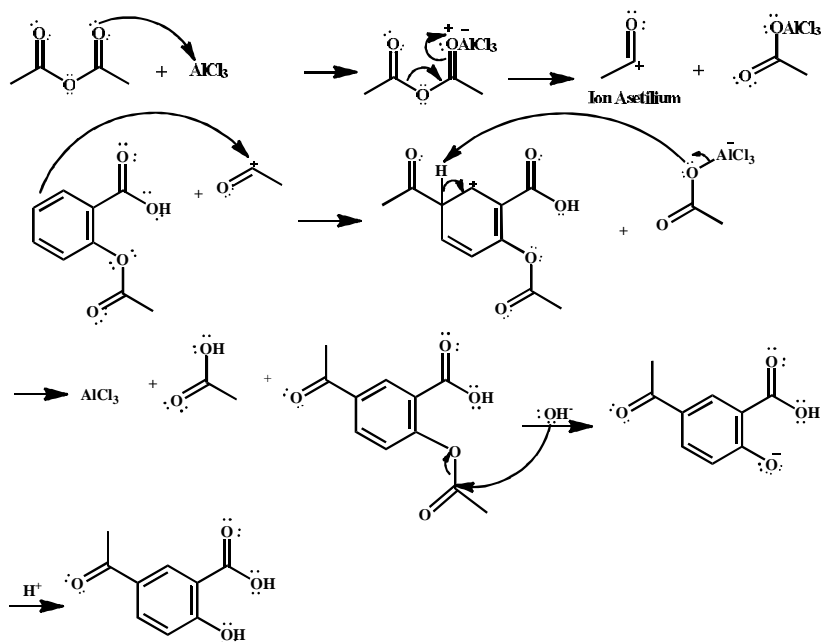
Adanya vibrasi ulur dari gugus karboksilat ditunjukkan pada bilangan gelombang $1686,43 \text{ cm}^{-1}$. *Overtone* pada daerah 2000 cm^{-1} hingga 1666 cm^{-1} menunjukkan bahwa cincin benzena memiliki disubstituen pada posisi ortho.

4.6. Reaksi Asetilasi Produk Esterifikasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:1 ; 2:1 ; 1:2

Reaksi asetilasi pada penelitian ini bertujuan untuk memasukkan gugus asetil dalam cincin benzena. Reaksi asetilasi dilakukan dengan mereaksikan ester produk asetilasi dan anhidrida asetat dengan katalis aluminium klorida. Anhidrida asetat berfungsi sebagai spesi asil yang mensubstitusikan atom H pada cincin benzena menjadi gugus asetil. Gugus asetil akan menggantikan atom hidrogen pada karbon posisi 5. Hal ini terjadi karena gugus karboksil merupakan gugus pengarah meta sedangkan gugus alkoksil merupakan pengarah orto dan para. Secara elektronik, gugus asetil telah terfasilitasi untuk masuk pada atom karbon pada posisi 3 dan 5. Namun secara sterik, gugus asetil lebih terfasilitasi untuk masuk pada atom karbon posisi 5.

Produk asetilasi selanjutnya dipanaskan dengan natrium hidroksida sebagai katalis untuk menghidrolisis gugus asetil pada atom karbon posisi 2 sehingga terbentuk gugus hidroksil kembali.

Reaksi asetilasi asam 2-asetiloksisalisilat menjadi asam 5-asetil-asam 2-asetiloksisalisilat dan reaksi hidrolisis menjadi asam 5-asetil-asam 2-asetiloksisalisilat membentuk asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat dapat dilihat pada **Gambar 4.11**.



Gambar 4.11. Mekanisme reaksi asetilasi

4.7. Karakterisasi Produk Asetilasi

4.7.1. Karakterisasi Sifat Fisik Produk Asetilasi

Karakterisasi sifat fisik produk asetilasi dilakukan berdasarkan penentuan warna, wujud, aroma, dan penentuan titik leleh dengan *melting point apparatus*. Data sifat fisik produk asetilasi yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan standar asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat dalam *Material Safety Data Sheet* (MSDS).

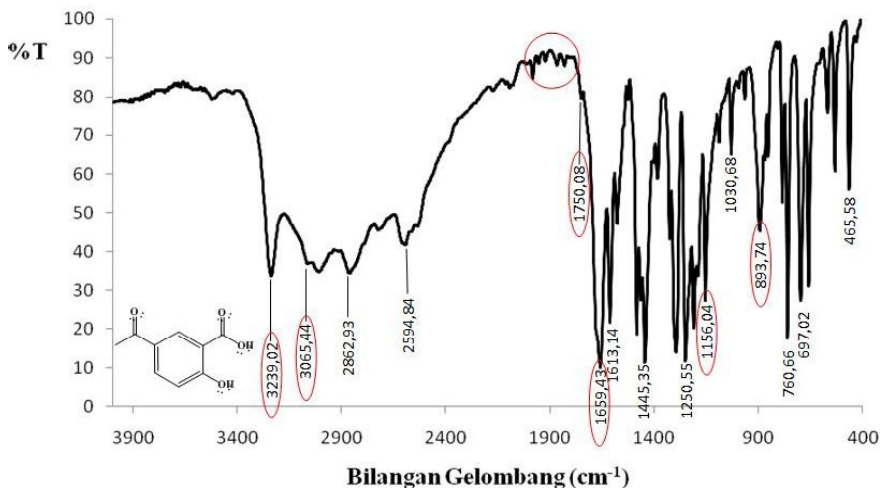
Tabel 4.8. Data sifat fisik produk asetilasi

Sifat Fisik yang diamati	Produk asetilasi			MSDS (asam 5- asetil-2- hidroksibenzoat)
	1:1	1:2	2:1	
Wujud	Padatan	Padatan	Padatan	Padatan
Warna	Putih	Putih	Putih	Putih
Aroma	Tidak beraroma	Tidak beraroma	Tidak beraroma	Tidak beraroma
Titik leleh	212 °C	214 °C	214 °C	214 °C

Hasil karakterisasi sifat fisik dari produk asetilasi memiliki sifat fisik yang mirip dengan standar dari asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat pada *Material Safety Data Sheet* (MSDS) [35]. Massa teoritis dari asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat adalah 4,86 g sedangkan massa produk asetilasi 1:1 sebanyak 1,50 g sehingga diperoleh rendemen 30,86 %. Massa produk asetilasi 1:2 adalah 1,88 g sehingga diperoleh rendemen 38,68 %. Pada asetilasi 2:1 diperoleh massa sebanyak 4,60 g sehingga diperoleh rendemen 94,65 %. Besarnya rendemen yang dihasilkan belum tentu menunjukkan bahwa senyawa yang diperoleh lebih murni karena dimungkinkan masih ada sisa reaktan yang tidak bereaksi sehingga dilakukan identifikasi dengan spektrofotometer massa.

4.7.2. Identifikasi Produk Asetilasi dengan FTIR

Identifikasi produk asetilasi dengan FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi senyawa pada produk berdasarkan spektrum IR produk asetilasi 1:1, 1:2 dan 2:1 disajikan pada **Gambar 4.12.** dan analisa gugus fungsinya pada **Tabel 4.9.**

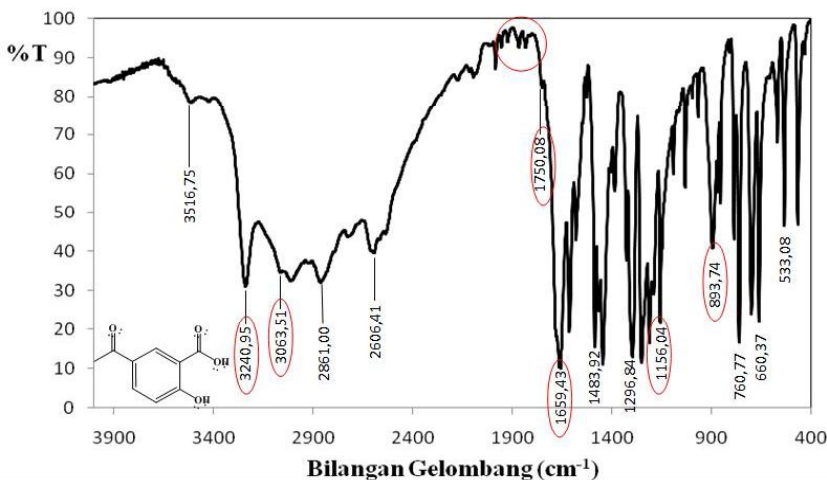


Gambar 4.12. Spektrum IR produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:1

Tabel 4.9. Bilangan gelombang produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:1

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Keterangan
3239.02	Vibrasi ulur RCOOH karboksilat
3065.44	Vibrasi ulur C-H aromatis
1750.08	Vibrasi ulur C=O karboksilat
1659.43	Vibrasi ulur C=O keton
1156.04	Vibrasi ulur C-OH alkohol (tersier)
893.74	Vibrasi tekuk =C-H aromatis

Spektrum IR produk asetilasi 1:2 dapat dilihat pada **Gambar 4.13.** dan analisa gugus fungsinya pada **Tabel 4.10.**

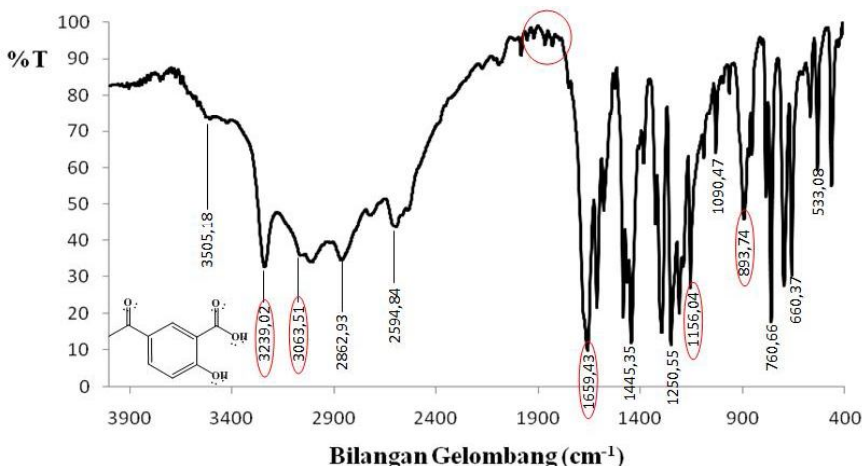


Gambar 4.13. Spektrum IR produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:2

Tabel 4.10. Bilangan gelombang produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:2

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Keterangan
3240.95	Vibrasi ulur RCOOH karboksilat
3063.51	Vibrasi ulur C-H aromatis
1750.08	Vibrasi ulur C=O karboksilat
1659.43	Vibrasi ulur C=O keton
1156.04	Vibrasi ulur C-OH alkohol (tersier)
893.74	Vibrasi tekuk =C-H aromatis

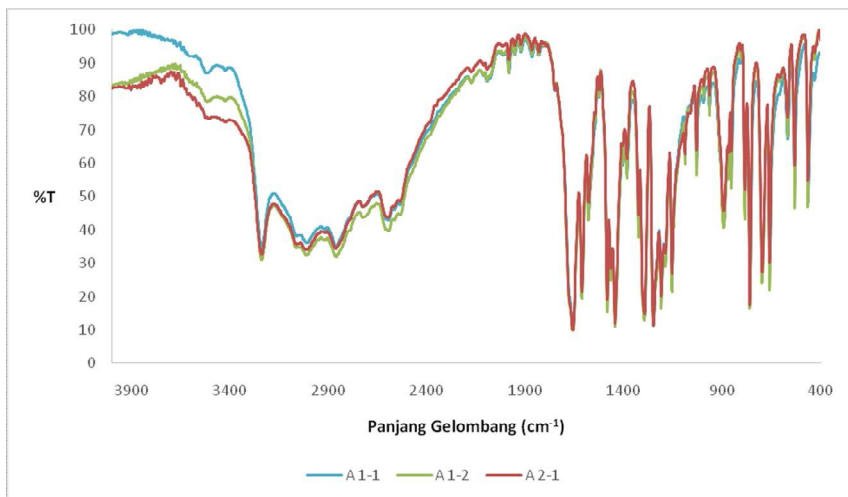
Spektrum IR produk asetilasi 2:1 dapat dilihat pada **Gambar 4.14.** dan analisa gugus fungsinya pada **Tabel 4.11.**



Gambar 4.14. Spektrum IR produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 2:1

Tabel 4.11. Bilangan gelombang produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 2:1

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Keterangan
3239.02	Vibrasi ulur RCOOH karboksilat
3063.51	Vibrasi ulur C-H aromatis
1659.43	Vibrasi ulur C=O keton
1156.04	Vibrasi ulur C-OH alkohol (tersier)
893.74	Vibrasi tekuk =C-H aromatis



Gambar 4.15. Overlay spektrum IR produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:1 (A 1-1), 1:2 (A 1-2) dan 2:1 (A 2-1)

Tabel 4.12. Perbandingan Bilangan gelombang produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:1, 1:2 dan 2:1

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)			Keterangan
1:1	1:2	2:1	
3239.02	3240.95	3239.02	Vibrasi ulur RCOOH karboksilat
3065.44	3063.51	3063.51	Vibrasi ulur C-H aromatis
1750.08	1750.08	-	Vibrasi ulur C=O karboksilat
1659.43	1659.43	1659.43	Vibrasi ulur C=O keton
1156.04	1156.04	1156.04	Vibrasi ulur C-OH alkohol (tersier)
893.74	893.74	893.74	Vibrasi tekuk =C-H aromatis

Berdasarkan spektrum IR dari produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:1, 1:2 dan 2:1 memiliki kemiripan bilangan gelombang yang muncul. Pada daerah sekitar 3200 cm^{-1} terdapat serapan dari vibrasi ulur gugus karboksilat. Pada daerah sekitar 3060 cm^{-1} menunjukkan serapan vibrasi ulur dari CH aromatis yang didukung oleh daerah bilangan gelombang 893 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi tekuk CH aromatis. Vibrasi ulur dari C=O keton ditunjukkan pada bilangan gelombang 1659 cm^{-1} . Bilangan gelombang sekitar 1150 cm^{-1} menunjukkan adanya serapan dari vibrasi ulur C-OH alkohol tersier. Spektrum IR produk asetilasi 1:1 dan 1:2 menunjukkan serapan vibrasi ulur C=O karboksilat pada bilangan gelombang sekitar 1750 cm^{-1} sedangkan pada produk asetilasi 2:1 serapan sangat kecil dan terjadi *overlap* dengan serapan dari vibrasi ulur C=O karboksilat sehingga tidak terlihat. Ketiga spektrum IR dari produk asetilasi dengan variasi mol anhidrida asetat 1:1, 1:2 dan 2:1 menunjukkan serapan pada bilangan gelombang 2000 cm^{-1} hingga 1600 cm^{-1} yang menunjukkan adanya benzena dengan trisubstituen pada posisi 1,2 dan 4.

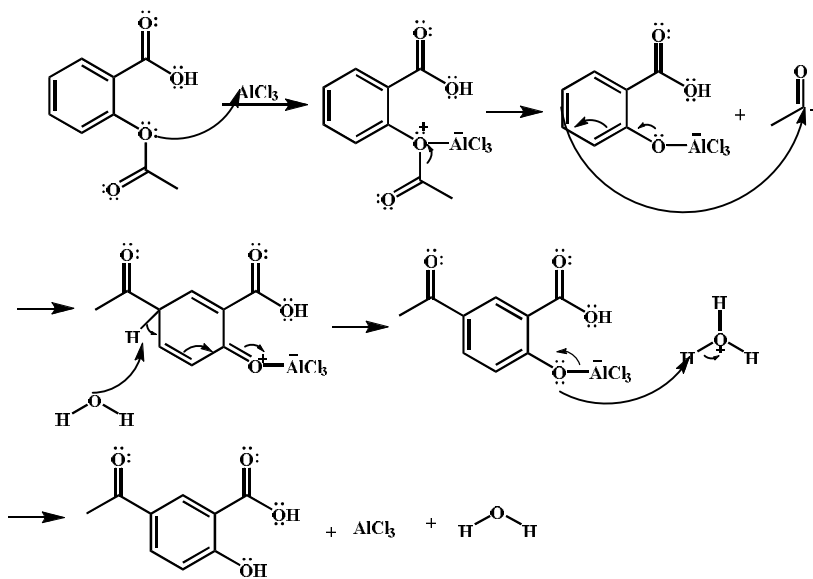
4.7.3. Identifikasi Produk Asetilasi dengan Spektrometer Massa

Identifikasi produk asetilasi dengan menggunakan spektrometer massa dilakukan untuk mengetahui berat molekul dari senyawa hasil sintesis yang kemudian dibandingkan dengan berat molekul senyawa asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat. Hasil yang diperoleh berupa spektra massa yang ditunjukkan pada **Gambar 4.17, 4.18 dan 4.19**.

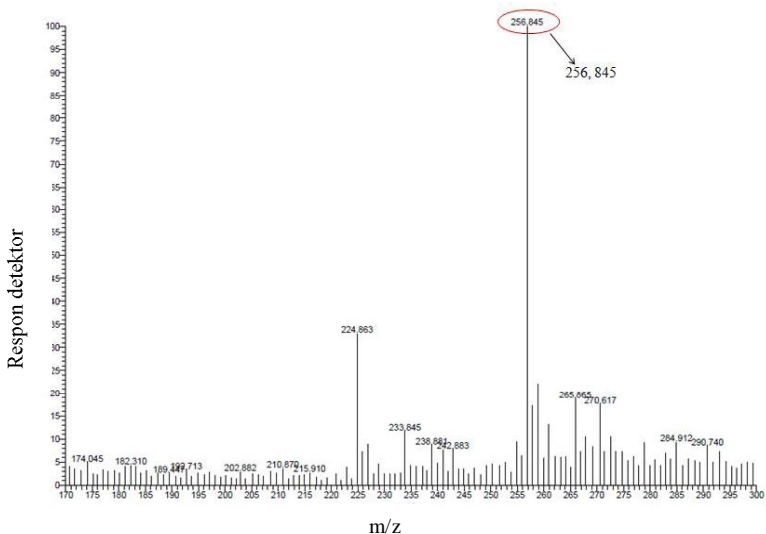
Berdasarkan spektra massa yang diperoleh, produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 2:1 menunjukkan berat molekul dengan kelimpahan tertinggi yakni 203 merupakan berat molekul senyawa dengan penambahan atom natrium $[M+Na]$ sehingga diketahui berat molekul senyawa adalah 180 yang mempunyai kesamaan dengan berat molekul dari asam 5-asetil-2-hidroksi benzoat. Spektra massa produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:1 dan 1:2

menunjukkan berat molekul dengan kelimpahan tertinggi adalah 257 merupakan berat molekul senyawa dengan penambahan atom natrium $[M+Na]$ sehingga diketahui berat molekul senyawa adalah 234. Berat molekul yang diperoleh tidak sesuai dengan asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat. Hal ini kemungkinan disebabkan karena adanya ikatan hidrogen antar molekul yang terbentuk dari atom O pada karboksilat dengan H dari hidroksil yang menyebabkan berat molekul bertambah.

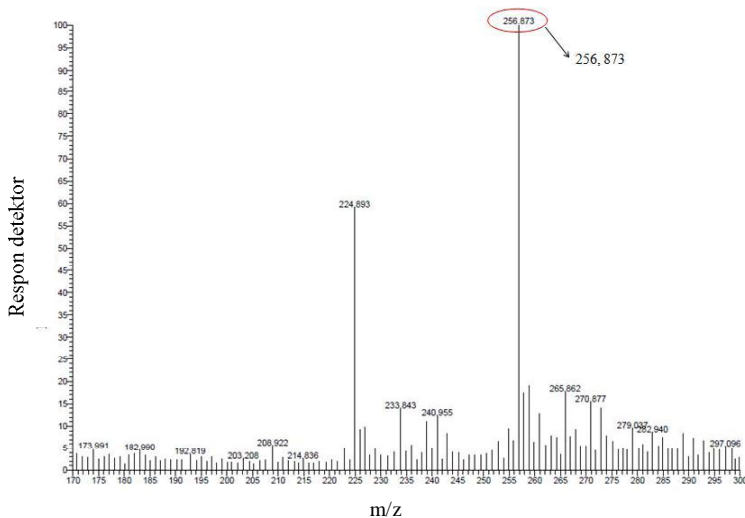
Berdasarkan data spektrum IR dan spektra massa yang diperoleh, dapat diketahui bahwa variasi mol anhidrida asetat menghasilkan produk yang sama yaitu asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat. Hal ini kemungkinan disebabkan adanya reaksi penataan ulang Fries pada asam 2-asetiloksalisilat dengan katalis $AlCl_3$ yang menyebabkan gugus asetil berpindah ke posisi para seperti disajikan pada **Gambar 4.16**. [33]



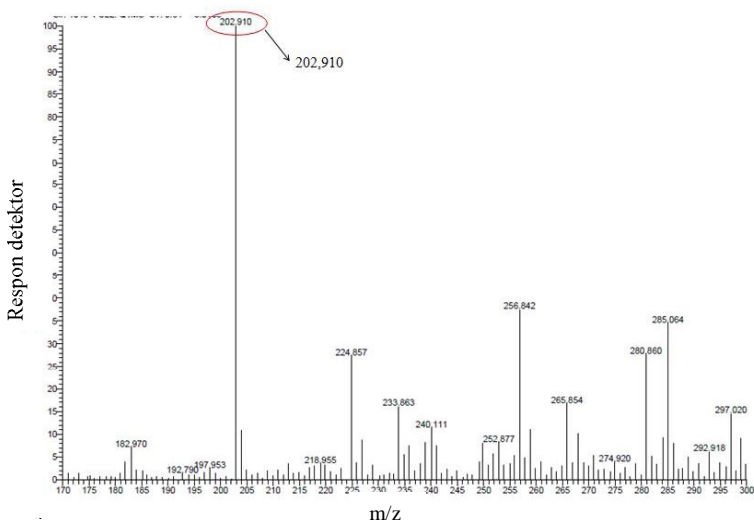
Gambar 4.16. Mekanisme reaksi penataan ulang Fries pada asam 2-asetiloksalisilat



Gambar 4.17. Spektra massa produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:1



Gambar 4.18. Spektra massa produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:2



Gambar 4.19. Spektra massa produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 2:1

4.8. Uji Antioksidan Senyawa Hasil Sintesis dengan Metode DPPH

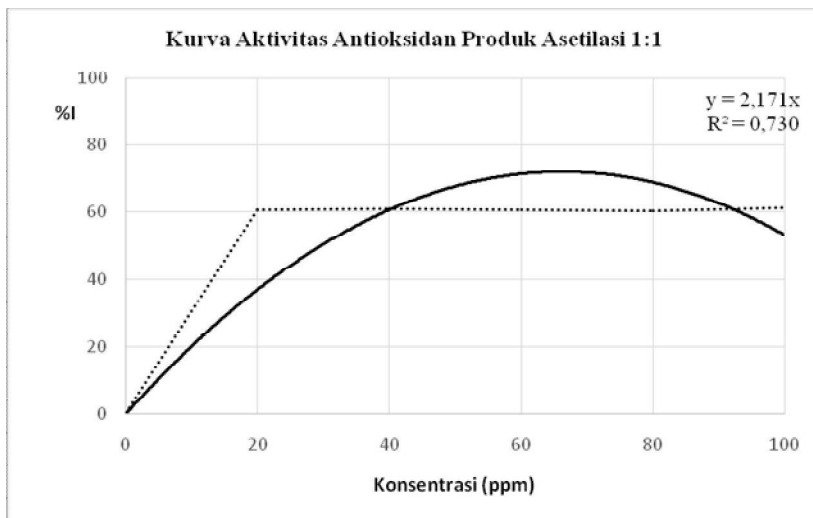
Uji aktivitas antioksidan dapat dilakukan menggunakan metode DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) dengan cara mereaksikan produk hasil sintesis dengan larutan DPPH yang kemudian diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang DPPH yaitu sekitar 514 nm. Aktivitas antioksidan diukur berdasarkan penurunan absorbansi dari serapan DPPH akibat adanya interaksi DPPH dengan larutan sampel setelah diinkubasi selama 30 menit. Pengukuran absorbansi dilakukan pada variasi konsentrasi sampel 0ppm, 20ppm, 40ppm, 60ppm, 80ppm dan 100ppm. Nilai absorbansi DPPH terhadap sampel dihitung sebagai persen inhibisi (% inhibisi) yang dapat diketahui pengaruh konsentrasi sampel dengan % inhibisi seperti dinyatakan pada **Tabel 4.13**, **Tabel 4.14** dan **Tabel 4.15**.

Tabel 4.13. Hasil pengujian aktivitas antioksidan pada produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:1

No	Konsentrasi (ppm)	Absorbansi DPPH	Absorbansi sampel	Aktivitas (%Inhibisi)
1	0	0,481	0,479	0,416
2	20	0,481	0,189	60,706
3	40	0,481	0,188	60,915
4	60	0,481	0,189	60,707
5	80	0,481	0,191	60,291
6	100	0,481	0,186	61,331

Kurva aktivitas antioksidan menunjukkan hubungan antara konsentrasi dengan % inhibisi. Penentuan nilai IC_{50} dihitung berdasarkan persamaan regresi pada kurva aktivitas antioksidan dengan cara memasukkan nilai $y = 50$ pada persamaan regresi sehingga diperoleh nilai IC_{50} pada asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:1, 1:2 dan 2:1 berturut-turut adalah 23, 22,88 dan 22,95 ppm. Nilai IC_{50} merupakan nilai konsentrasi sampel yang mampu menghambat 50 % oksidasi. Menurut Tristani, 2016 suatu senyawa dikatakan sebagai antioksidan sangat kuat apabila nilai IC_{50} kurang dari 50. Semakin kecil nilai IC_{50} menunjukkan bahwa aktivitas antioksidan dari senyawa tersebut semakin tinggi [27].

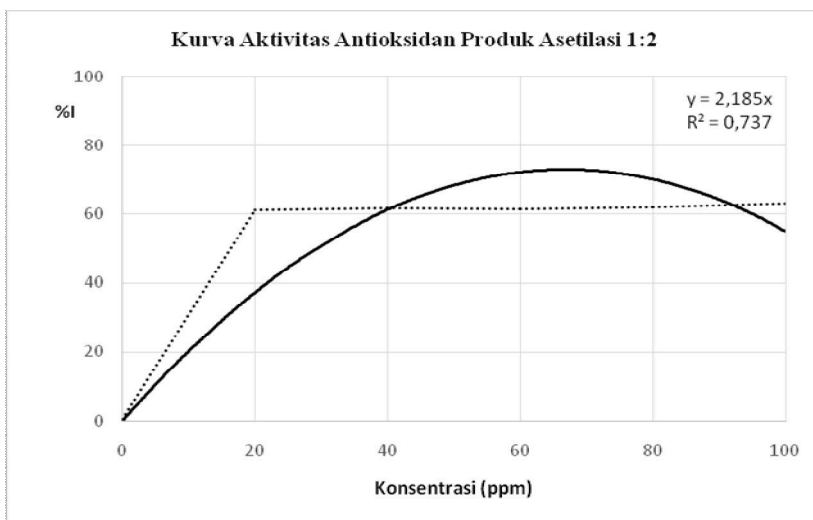
Asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat merupakan senyawa yang memiliki aktivitas antioksidan tinggi karena memiliki gugus asetil yang terikat pada cincin benzena sehingga dapat menstabilkan ion radikal dengan adanya resonansi. Reaksi asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat dengan DPPH disajikan pada **Gambar 4.22**.



Gambar 4.20. Kurva aktivitas antioksidan pada produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:1

Tabel 4.14. Hasil pengujian aktivitas antioksidan pada produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:2

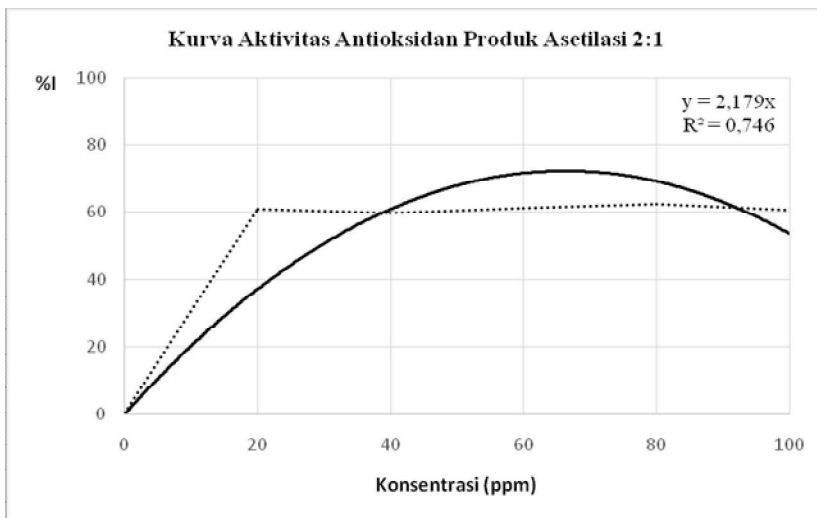
No	Konsentrasi (ppm)	Absorbansi DPPH	Absorbansi sampel	Aktivitas (%Inhibisi)
1	0	0,481	0,479	0,416
2	20	0,481	0,187	61,123
3	40	0,481	0,185	61,538
4	60	0,481	0,186	61,331
5	80	0,481	0,183	61,954
6	100	0,481	0,178	62,993



Gambar 4.21. Kurva aktivitas antioksidan pada produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 1:2

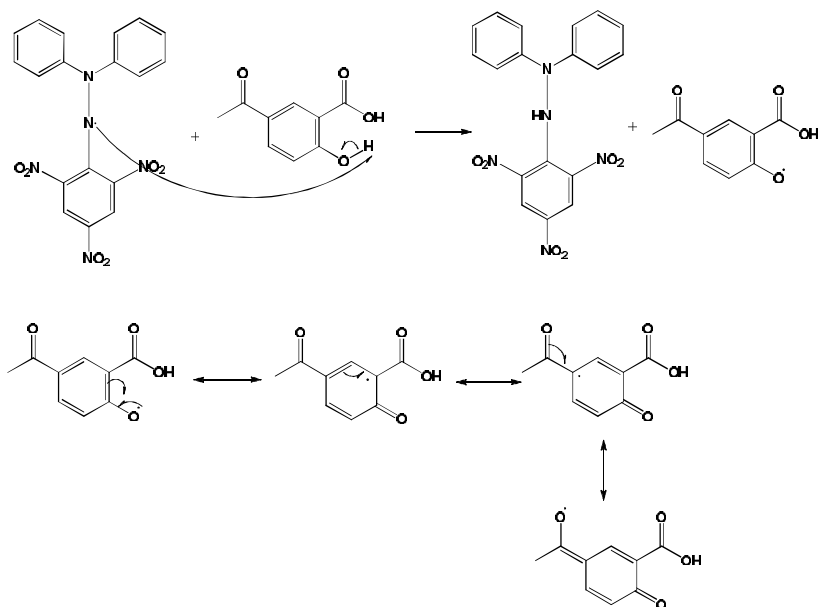
Tabel 4.15. Hasil pengujian aktivitas antioksidan pada produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 2:1

No	Konsentrasi (ppm)	Absorbansi DPPH	Absorbansi sampel	Aktivitas (%Inhibisi)
1	0	0,481	0,479	0,416
2	20	0,481	0,188	60,915
3	40	0,481	0,194	59,667
4	60	0,481	0,186	61,330
5	80	0,481	0,181	62,370
6	100	0,481	0,189	60,707



Gambar 4.22. Kurva aktivitas antioksidan pada produk asetilasi dengan variasi mol asam 2-asetiloksisalisilat : anhidrida asetat 2:1

Reaksi asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat dan DPPH diawali dengan pelepasan atom H dari gugus hidroksil pada asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat sehingga senyawa asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat membentuk senyawa radikal pada atom O. Radikal O distabilkan oleh adanya resonansi pada cincin benzena. Adanya gugus asetil menyebabkan distribusi elektron tak berpasangan (radikal) semakin lebar sehingga radikal semakin stabil.



Gambar 4.23. Mekanisme reaksi asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat dengan DPPH.

